

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 9 月 19 日 (19.09.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/072655 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08G 14/073 — (NUMATA, Syunichi) [JP/JP]; 〒317-0055 茨城県 日立市 宮田町 3-1-15 Ibaraki (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/02279 (74) 代理人: 津国 肇 (TSUKUNI, Hajime); 〒105-0001 東京都 港区 虎ノ門 1 丁目 2 番 1 2 号 S V A X T S ビル Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2002 年 3 月 12 日 (12.03.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AU, BA, BB, BG, BR, BZ, CA, CN, CO, CR, CU, CZ, DM, DZ, EC, EE, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MA, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, OM, PH, PL, RO, SG, SI, SK, TN, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ZA.
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願 2001-068793 2001 年 3 月 12 日 (12.03.2001) JP (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立化成工業株式会社 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒163-0449 東京都 新宿区 西新宿二丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 相沢 輝樹 (AIZAWA, Teruki) [JP/JP]; 〒321-0158 栃木県 宇都宮市 西川田本町 2-9-3 7 Tochigi (JP). 平井 康之 (HIRAI, Yasuyuki) [JP/JP]; 〒323-0822 栃木県 小山市 駅南町 3-3-3 みやま荘 202 Tochigi (JP). 沼田 俊
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING BENZOXAZINE RESIN

(54) 発明の名称: ベンゾオキサジン樹脂の製造方法

(57) Abstract: A method for producing a benzoxazine resin wherein a benzoxazine resin is synthesized through reacting a phenol compound, an aldehyde compound and a primary amine in the presence of an organic solvent and then the condensation water generated and the organic solvent are removed under vacuum at an elevated temperature, characterized in that the pressure of the reaction system is set at 260 mm Hg or more.

(57) 要約:

本発明は、フェノール化合物、アルデヒド化合物及び 1 級アミンを有機溶媒の存在下に反応させてベンゾオキサジン樹脂を合成した後、発生した縮合水及び有機溶媒を加熱減圧下に系外に除去するに際し、反応系の圧力を 260 mm Hg 以上に設定することを特徴とするベンゾオキサジン樹脂の製造方法を開示する。

## 明 細 書

## ベンゾオキサジン樹脂の製造方法

## 5 技術分野

本発明は、オキサジン環を有するベンゾオキサジン樹脂の製造方法に関する。

## 背景技術

ベンゾオキサジン樹脂の合成は、ジャーナル・オブ・オーガニック・ケミストリー (J. Org. Chem) 第30巻、第3423頁 (1965年) (著者; Burke)、特開昭60-155234号公報、特開昭60-177074号公報、特開49-47378号公報、ジャーナル・オブ・ポリマーサイエンス・パートA・ポリマーケミストリー (J. Polym. Sci. PartA: Polym. Chem.) 第32巻、第1121頁 (1994年) (著者; 石田ら) 等により報告されている。これらの報告によれば、ベンゾオキサジン樹脂の合成方法としては、(1) フェノール性水酸基を有する化合物と1級アミンの混合溶液に、ホルムアルデヒドを添加する方法、(2) 1級アミンとホルムアルデヒドを反応させた溶液にフェノール性水酸基を添加する方法、(3) ホルムアルデヒドに1級アミンとフェノール性水酸基の混合物を添加する方法で合成した後、反応溶媒及び合成時に発生する縮合水を減圧下除去する方法が記載されている。

生成する縮合水及び反応溶媒を、いきなり大きな減圧度で除去すると、水及び反応溶剤の揮発熱により反応溶液の温度が急激に低下し、反応溶液の温度が合成して得られる樹脂の軟化点よりかなり低くなってしまふ。ベンゾオキサジン樹脂は水に対する溶解度、親和性がないため、この場合、反応溶液の粘性が上昇し、攪拌不可になって、廃棄作業にも多大な労力が要求される。

本発明は、このような問題点を解消するためになされたものであり、第1の課題は、ベンゾオキサジン樹脂を安全に製造することである。また、第2の課題

題は、生成した縮合水及び有機溶媒を効率よく除去することである。更に、第3の課題は、得られたベンゾオキサジン樹脂を効率良く分子量調整することである。

本発明における課題は、いずれも、本発明者らの研究開発における以下に記載した新たな発見に基づき解消された。

#### 発明の開示

本発明は、次の内容に関する。

(1) フェノール化合物、アルデヒド化合物及び1級アミンを有機溶媒の存在下に反応させてベンゾオキサジン樹脂を合成した後、発生した縮合水及び有機溶媒を加熱減圧下に系外に除去するに際し、反応系を260mmHg以上の圧力に設定することを特徴とするベンゾオキサジン樹脂の製造方法。

(2) 反応系を260mmHg以上の圧力に設定した場合に発生した縮合水及び有機溶媒を系外に除去している間に、反応溶液の温度が、極小点を過ぎ、しかも、得られるベンゾオキサジン樹脂の軟化点よりも10℃低い温度以上になっている時点で、反応系の圧力を260mmHg未満とする前記(1)記載のベンゾオキサジン樹脂の製造方法。

(3) 発生した縮合水及び有機溶媒を所定量除去した後、反応溶液を100℃～130℃未満で加熱することにより分子量の調整を行う前記(1)又は

(2) 記載のベンゾオキサジン樹脂の製造方法。

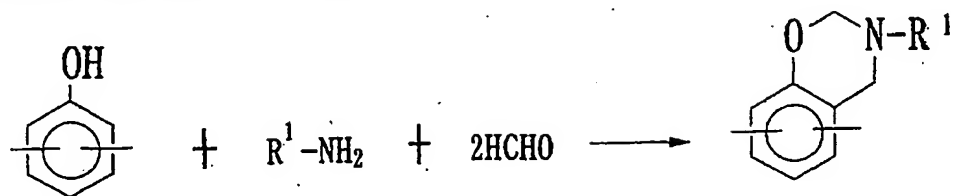
(4) 有機溶媒が、水に親和性の有機溶剤である前記(1)～(3)のいずれかに記載のベンゾオキサジン樹脂の製造方法。

(5) 有機溶媒が、水との共沸温度が60～100℃のものである前記(4)に記載のベンゾオキサジン樹脂の製造方法。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明において、フェノール化合物、アルデヒド化合物及び1級アミンの反

応は次式の反応式により行われる。



式中、 $\text{R}^1$ は、1級アミンのアミノ基を除いた残基である。

本発明において使用されるフェノール化合物は、水酸基のオルト位の少なくとも一方に水素が結合しているフェノール性水酸基を有する化合物であり、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノールのような1官能性フェノール化合物、ピフェノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSのような2官能性フェノール化合物、トリスフェノール化合物、フェノールノボラック樹脂、スチレン・フェノール共重合体、キシレン変性フェノール樹脂、メラミン変性フェノール樹脂、キシリレン変性フェノール樹脂、ビフェニレン変性フェノール樹脂等の多官能性フェノール化合物などを挙げることができる。

本発明において使用されるアルデヒド化合物としては、例えば、ホルムアルデヒド、ベンズアルデヒドのような芳香族系アルデヒド化合物、これらの混合物を挙げることができる。アルデヒド化合物としては、ホルムアルデヒドが好ましい。ホルムアルデヒドは、ホルマリン、パラホルムアルデヒドのような形で使用できる。

本発明において使用される1級アミンとしては、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン等の脂肪族系アミン、アニリン、トルイジン、アニシジン、*p*-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル等の芳香族系アミンなどを挙げることができる。本発明においては、これらの中でもアニリンを使用することが特に好ましい。

ベンゾオキサジン樹脂を合成するには、フェノール化合物、1級アミン及びアルデヒド化合物を、フェノール化合物のフェノール性水酸基1モル当たり1

- 級アミンを好ましくは0.5～1.2モル、より好ましくは0.75～1.1モル、アルデヒド化合物を1級アミン1モル当たり好ましくは1.7～2.3モル、より好ましくは1.8～2.2モルの割合で用いて反応させる。1級アミンは、反応中に揮発しやすいので、反応系での減量に注意する必要があり、
- 5 また、1級アミンの反応量が少なくなるとフェノール化合物のフェノール性水酸基の一部が未反応で残存し、硬化性、機械強度等の硬化物特性が改善されやすくなるが、1級アミンの配合量を上記のようにするとこれらの調整・制御が行いやすい。アルデヒド化合物についても同様である。

- 本発明において使用される有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタ
- 10 ノール等のアルコール系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテルのようなエチレングリコール系溶剤、トルエン等の芳香族系溶剤を挙げることができるが、アルコール系溶剤、ケトン系溶剤、エチレングリコール系溶剤等の水に親和性の有機溶剤が好ましい。ここで、水に親和性を有するとは、水1に対し
- 15 て有機溶媒9の割合（重量比）で混合したときに均一溶液になる有機溶媒のことである。また、有機溶剤は水との共沸温度が60℃以上で100℃以下のものが好ましい。水に親和性の有機溶剤の中でも、メタノール及びメチルエチルケトンは、安価であり、水との共沸温度が反応温度として好ましい範囲にあるために好適である。有機溶媒の使用量は、反応原料の仕込量の総計に対して2
- 20 5～80重量％が好ましい。有機溶剤が少なすぎると、反応溶液の粘度が高くなって攪拌応力が大きくなり、多すぎると反応後の除去に余計なエネルギーと時間を要する。

ベンゾオキサジン樹脂の製造は、次のようにして行なわれる。

- 原料は、反応溶媒に適宜の順序で混合しても良いが、反応が発熱反応である
- 25 ため、急激な温度上昇に気を付ける必要がある。好ましくは、フェノール化合物を有機溶剤に溶解後、アルデヒド化合物を加え良く攪拌し、ついで、ここに1級アミンあるいは1級アミンを有機溶剤に溶解した溶液を分割して数度に分

け、あるいは連続的に滴下する。滴下速度は突沸が起こらない程度の速度とする。また、反応は、環流下に行うと、反応温度条件を容易に安定化できる。

反応温度は60℃以上が好ましく、溶媒の環流温度で行うことが好ましい。反応終結は、未反応の原料の残存量で確認することができる。例えば、完全に

- 5 反応したときの1級アミンの、理論反応量の99%以上が反応したときに、反応終結とする。

反応を完結させた後、合成時に発生した縮合水及び有機溶剤などを除去することにより、すなわち、減圧下濃縮することにより、ベンゾオキサジン樹脂を得ることができる。

- 10 減圧下濃縮は、加熱下に行われる。反応系の圧力は、260 mmHg以上とする。このときの減圧度が大きすぎると、反応溶液の温度が急激に低下し、しかも、得られるベンゾオキサジン系樹脂の軟化点よりもかなり低くなる。また、ベンゾオキサジン系樹脂は水には難溶性であってこの時点では反応溶液中に水分が多く残存しているため、反応溶液の粘度が大きくなりすぎ、攪拌不能になりやすい。減圧度が小さすぎると、縮合水及び有機溶媒の除去に時間がかかり
- 15 りすぎる。反応によって得られるベンゾオキサジン系樹脂は、自硬化性を有している。そこで、減圧濃縮下の反応溶液の温度は、反応によって得られるベンゾオキサジン系樹脂の自硬化の進行により軟化点又は分子量が変化することを防ぐために、特に100℃以下が好ましい。

- 20 本明細書において、縮合水及び有機溶媒が完全に除去された時点（流出液がなくなった時点）で得られたベンゾオキサジン樹脂の軟化点を、「ベンゾオキサジン樹脂の軟化点」という。

前記の条件で、縮合水及び有機溶媒を除去すれば、攪拌不能になることなく、安全にベンゾオキサジン系樹脂を製造することができるが、減圧度が低いため

- 25 時間がかかる。これを改善するためには、縮合水及び有機溶剤の除去がある程度進んだ時点で、反応系の圧力を260 mmHg未満の減圧にすることが好ましい。

前記したように、縮合水及び有機溶媒の除去を開始した時点では、反応溶液の温度は一端低下し、縮合水及び有機溶媒の除去が進むと反応溶液の温度が上昇する。すなわち、時間（横軸）に対する反応溶液の温度（縦軸）との関係では極小点（R）を有する。この極小点は、たびたびベンゾオキサジン樹脂の軟化点（S）以下になることがある。

減圧度を大きくする時点は、早すぎると反応溶液が突沸したり、反応溶液の温度が低下しすぎたりするため、上記の極小点（R）を経過後で、しかも、反応溶液の温度（A）がベンゾオキサジン系樹脂の軟化点（S）よりも10℃、より好ましくは5℃低い温度〔（S-10）℃、より好ましくは（S-5）℃〕よりも高い温度に達した時点で、反応系の圧力を260 mmHg未満の減圧に設定することが好ましい。反応系の圧力を260 mmHg未満の減圧に設定する時点は、上記の条件を満足していればいつでもよいが、上記の条件を満足した時点で又はその後あまり遅くない時点で行うことが好ましい。減圧濃縮時の絶対圧力はいくら低くてもよく、作業効率などを考慮すると反応系の圧力は160 mmHg未満の減圧に設定することが好ましい。

ベンゾオキサジン樹脂の軟化点（S）は、前記（1）の方法で製造しても前記（2）の方法で製造してもほとんど同じである。

減圧濃縮後、ベンゾオキサジン樹脂の自硬化性を利用することにより、樹脂の粘度すなわち分子量を調整することができる。そのためには、ベンゾオキサジン樹脂を熱処理するが、加熱温度は100℃～130℃未満であることが好ましく、100～125℃がより好ましい。100℃未満では粘度の増加が遅くなり、130℃以上であると、反応性が高いため粘度の制御が困難になる。特に、積層板用途に使用するには、例えば、125℃での熔融粘度を3ポイズ～10ポイズの間になるように調整することが、特に好ましい。

25

#### 実施例

以下に、実施例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。

## 実施例 1

温度計、攪拌機、冷却管、滴下装置を備えた 5L フラスコに、数平均分子量 (ゲルパーミエーションクロマトグラフ法により標準ポリスチレンの検量線を使用して測定) 400 のフェノールノボラック樹脂 1040 g とメチルエチル  
5 ケトン 560 g を加え攪拌溶解した。ここに、パラホルムアルデヒド 600 g を加えた。攪拌しながら、アニリン 931 g を 1 時間かけて滴下した。この時点での反応溶液の温度は 81℃ であった。この後、還流下 (80~82℃) に 7 時間反応させた。この後、加熱下に 360 mmHg で減圧濃縮を開始した。この減圧度を保ったまま、濃縮を継続し、反応溶液の温度が 110℃ になった  
10 時点で、減圧度を高め 90 mmHg にした。流出液がなくなったことを確認した後 (このときの樹脂の溶融温度 120℃)、樹脂をバットに取り出した。樹脂の軟化点は、115℃ であり、溶融粘度は、150℃ で 40 p 以上であった。なお、極小点 (R) での反応溶液の温度は、52℃ であった。

## 実施例 2

15 温度計、攪拌機、冷却管、滴下装置を備えた 5L フラスコに、ビスフェノール A 1140 g とメチルエチルケトン 900 g を加え攪拌溶解した。ここに、37% ホルマリン溶液 1622 g を加えた。攪拌しながら、アニリン 931 g を 1 時間かけて滴下した。この時点での反応溶液の温度は 81℃ であった。この後、還流下 (80~82℃) に 7 時間反応させた。この後、加熱下に 360  
20 mmHg で減圧濃縮を開始した。この減圧度を保ったまま、濃縮を継続し、反応溶液の温度が 85℃ になった時点で、減圧度を高め 90 mmHg にした。流出液がなくなったことを確認した後 (このときの樹脂の溶融温度 100℃)、樹脂をバットに取り出した。

得られた樹脂の軟化点は、75℃、溶融粘度は、2.5 p (125℃) で  
25 あった。なお、極小点 (R) での反応溶液の温度は、67℃ であった。

## 実施例 3

温度計、攪拌機、冷却管、滴下装置を備えた 5L フラスコに、ビスフェノー



- ルA 1140 gとメタノール920 gを加え攪拌溶解した。ここに、パラホルムアルデヒド652 gを加えた。攪拌しながら、アニリン930 gを1時間かけて滴下した。この時点での反応溶液の温度は79℃であった。この後、還流下(78~80℃)に7時間反応させた。この後、加熱下に360 mmHgで減圧濃縮を開始した。この減圧度を保ったまま、濃縮を継続し、反応溶液の温度が85℃になった時点で、減圧度を高め90 mmHgにした。流出液がなくなったことを確認した後(このときの樹脂の溶融温度100℃)、樹脂をバットに取り出した。樹脂の軟化点は、76℃、溶融粘度は、2.7 p(125℃)であった。なお、極小点(R)での反応溶液の温度は、70℃であった。

#### 10 実施例4

- 温度計、攪拌機、冷却管、滴下装置を備えた5Lフラスコに、ビスフェノールF 1000 gとメタノール920 gを加え攪拌溶解した。ここに、パラホルムアルデヒド652 gを加えた。攪拌しながら、アニリン930 gを1時間かけて滴下した。この時点での反応溶液の温度は79℃であった。この後、還流下(78~80℃)7時間反応させた。この後、加熱下に360 mmHgで減圧濃縮を開始した。この減圧度を保ったまま、濃縮を継続し、反応溶液の温度が90℃になった時点で、減圧度を高め90 mmHgにした。流出液がなくなったことを確認した後(このときの樹脂の溶融温度100℃)、樹脂をバットに取り出した。樹脂の軟化点は、78℃、溶融粘度は、3.0 p(125℃)であった。なお、極小点(R)での反応溶液の温度は、72℃であった。

#### 実施例5

- 実施例3の方法で樹脂を合成、減圧下濃縮した。この後、フラスコ内を常圧に戻した。この時の樹脂の溶融粘度は、2.7 p/125℃であった。引き続き100℃で3時間加熱後冷却した。得られた樹脂の溶融粘度は、4.0 p/125℃であった。

#### 実施例6

- 実施例3の方法で樹脂を合成、減圧下濃縮した。この後、フラスコ内を常圧

に戻した。この時の樹脂の熔融粘度は、2.7 p/125℃であった。引き続き110℃で1時間加熱した。得られた樹脂の熔融粘度は4.0 p/125℃であった。

#### 実施例7

- 5 減圧濃縮時の圧力を280 mmHgとした以外は実施例1と同様の方法で樹脂を合成、減圧下濃縮した。この後、フラスコ内を常圧に戻した。この時の樹脂の物性は実施例1と同様であった。なお、極小点(R)での反応溶液の温度は、50℃であった。

#### 比較例1

- 10 温度計、攪拌機、冷却管、滴下装置を備えた5Lフラスコに、数平均分子量400のフェノールノボラック樹脂1040gとメチルエチルケトン560gを加え攪拌溶解した。ここに、37%ホルマリン溶液1622gを加えた。攪拌しながら、アニリン931gを1時間かけて滴下した。この時点での反応溶液の温度は81℃であった。還流下(80~82℃)に7時間反応させた。この後、加熱下に210 mmHgで減圧濃縮を開始した。減圧途中で反応溶液が増粘し、ついには攪拌不能になった。

#### 比較例2

- 温度計、攪拌機、冷却管、滴下装置を備えた5Lフラスコに、ビスフェノールA1140gとメチルエチルケトン900gを加え攪拌溶解した。ここに、  
20 37%ホルマリン溶液1622gを加えた。攪拌しながら、アニリン931gを1時間かけて滴下した。この時点での反応溶液の温度は81℃であった。還流下(80~82℃)に7時間反応させた。この後、加熱下に210 mmHgで減圧濃縮を開始した。減圧途中で反応溶液が増粘し、ついには攪拌不能になった。

#### 25 比較例3

実施例3の方法で樹脂を合成、減圧下濃縮した。この後、フラスコ内を常圧に戻した。この時の樹脂の熔融粘度は、3.0 p/125℃であった。引き続

き 80℃で10時間加熱した。得られた樹脂の熔融粘度は、4.0 p/125℃であった。

#### 比較例 4

減圧濃縮時の圧力を240 mmHgとした以外は実施例1と同様の方法で樹脂を合成、減圧下濃縮した。しかし、比較例1と同様に、減圧途中で反応溶液が増粘し、ついには攪拌不能になった。

#### 試験例

実施例3の方法で樹脂を合成、減圧下濃縮した。この後、加熱温度と熔融粘度の増加を調べた。その結果を表1に示す。

10 100℃未満では、熔融粘度増加が遅くなり、130℃以上では、熔融粘度の増加が著しく速くなり制御が困難になることがわかる。

表 1

加熱処理温度	熔融粘度増加速度 (／h) (粘度測定 125℃)
80℃	0.1 p
100℃	0.4 p
110℃	2 p
120℃	7 p
130℃	24 p

15

#### 産業上の利用可能性

本発明により、ベンゾオキサジン樹脂を、製造上の支障なく、安全に、容易に製造することができる。また、本発明によれば、ベンゾオキサジン樹脂を効率よく製造することができ、さらに、反応完結後の加熱処理によりの確に容易

20 に分子量調整を行うことができる。

## 請 求 の 範 囲

1. フェノール化合物、アルデヒド化合物及び1級アミンを有機溶媒の存在  
下に反応させてベンゾオキサジン樹脂を合成した後、発生した縮合水及び有機  
5 溶媒を加熱減圧下に系外に除去するに際し、反応系の圧力を260 mmHg以  
上に設定することを特徴とするベンゾオキサジン樹脂の製造方法。
2. 反応系を260 mmHg以上の圧力に設定した場合に発生した縮合水及  
び有機溶媒を系外に除去している間に、反応溶液の温度が、極小点を過ぎ、し  
かも、得られるベンゾオキサジン樹脂の軟化点よりも10℃低い温度以上に  
10 になっている時点で、反応系の圧力を260 mmHg未満とする請求の範囲第1  
項記載のベンゾオキサジン樹脂の製造方法。
3. 発生した縮合水及び有機溶媒を所定量除去した後、反応溶液を100℃  
～130℃未満で加熱することにより分子量の調整を行う請求の範囲第1項又  
は第2項記載のベンゾオキサジン樹脂の製造方法。
- 15 4. 有機溶媒が、水に親和性の有機溶剤である請求の範囲第1項～第3項の  
いずれかに記載のベンゾオキサジン樹脂の製造方法。
5. 有機溶媒が、水との共沸温度が60～100℃のものである請求の範囲  
第4項に記載のベンゾオキサジン樹脂の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02279

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> C08G14/073

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl.<sup>7</sup> C08G14/02-14/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPI/L (DIALOG)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-20816 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 21 January, 1997 (21.01.97), Claims 1, 2; page 3, left column, line 1 to page 4, right column, line 19 (Family: none)	1-5
A	JP 11-106465 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 20 April, 1999 (20.04.99), Claims 1, 2; page 3, right column, lines 26 to 35 (Family: none)	1-5
A	JP 11-209453 A (Shikoku Kasei Co., Ltd.), 03 August, 1999 (03.08.99), Claim 1, page 5, right column, lines 1 to 9 (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
28 May, 2002 (28.05.02)

Date of mailing of the international search report  
11 June, 2002 (11.06.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02279

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-154225 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 06 June, 2000 (06.06.00), Page 3, right column, lines 23 to 28 (Family: none)	1-5
A	JP 11-80299 A (Shikoku Kasei Co., Ltd.), 26 March, 1999 (26.03.99), Page 4, right column, line 37 to page 5, left column, line 11 (Family: none)	1-5
P,A	WO 01/34581 A1 (The Dow Chemical Co.), 17 May, 2001 (17.05.01), Page 13, lines 21 to 30 (Family: none)	1-5
A	WO 00/61650 A1 (Edison Polymer Innovation Corp.), 19 October, 2000 (19.10.00), Page 5, lines 7 to 8; page 9, line 28 to page 10, line 13 (Family: none)	1-5
A	Xin NING and Hatsuo ISHIDA, Phenolic Materials via Ring-Opening Polymerization: Synthesis and Charac- terization of Bisphenol-A Based Benzoxazines and Their Polymers, J.polym.sci., A, Polym.chem., 1994, Vol.32, 1121-1129	1-5

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08G 14/073

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08G 14/02- 14/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L (DIALOG)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 9-20816 A (日立化成工業株式会社) 1997.01.21 請求項1, 2、第3頁左欄第1行-第4頁右欄第19行 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 11-106465 A (日立化成工業株式会社) 1999.04.20 請求項1, 2、第3頁右欄第26-35行、(ファミリーなし)	1-5
A	JP 11-209453 A (四国化成工業株式会社) 1999.08.03 請求項1、第5頁右欄第1-9行、(ファミリーなし)	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28.05.02

国際調査報告の発送日

11.06.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 健史

4J

3130

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-154225 A (住友ベークライト株式会社) 2000.06.06 第3頁右欄23-28行、(ファミリーなし)	1-5
A	JP 11-80299 A (四国化成工業株式会社) 1999.03.26 第4頁右欄第37行-第5頁左欄第11行、(ファミリーなし)	1-5
P, A	WO 01/34581 A1 (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 2001.05.17 第13頁第21-30行、(ファミリーなし)	1-5
A	WO 00/61650 A1 (EDISON POLYMER INNOVATION CORPORATION) 2000.10.19、第5頁第7-8行、第9頁第28行-第10頁13行 (ファミリーなし)	1-5
A	Xin NING and Hatsuo ISHIDA, Phenolic Materials via Ring- Opening Polymerization: Synthesis and Characterization of Bisphenol-A Based Benzoxazines and Their Polymers, J. polym. sci., A, Polym. chem., 1994, Vol. 32, 1121-1129	1-5